

# PROCESS FOR ELECTROCHEMICAL ROUGHENING OF ALUMINUM FOR PRINTING PLATE SUPPORTS

**Patent number:** DE4001466  
**Publication date:** 1991-07-25  
**Inventor:** PLIEFKE ENGELBERT DIPL CHEM DR [DE]; BRENK MICHAEL DIPL CHEM DR [DE]  
**Applicant:** HOECHST AG [DE]  
**Classification:**  
- **international:** B41N3/03  
- **european:** B41N3/03E  
**Application number:** DE19904001466 19900119  
**Priority number(s):** DE19904001466 19900119

**Also published as:**

-  EP0437761 (A2)
-  US5156723 (A1)
-  JP5004466 (A)
-  EP0437761 (A3)
-  EP0437761 (B1)

Abstract not available for DE4001466

Abstract of corresponding document: **US5156723**

A process for roughening aluminum or alloys thereof for printing plate supports, wherein an electrochemical roughening is performed by means of alternating current in an acidic electrolyte including sulfate ions and chloride ions, the chloride ions being in the form of aluminum chloride. In a preceding or subsequent roughening stage, mechanical roughening and/or electrochemical roughening by means of alternating current in an electrolyte is carried out. The electrolyte can include hydrochloric acid and aluminum ions, nitric acid and aluminum ions or sulfuric acid and chloride ions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 40 01 466 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
B 41 N 3/03

DE 40 01 466 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 40 01 466.5  
⑯ Anmeldetag: 19. 1. 90  
⑯ Offenlegungstag: 25. 7. 91

⑯ Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:  
Priefke, Engelbert, Dipl.-Chem. Dr.; Brenk, Michael,  
Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden, DE

⑯ Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger

⑯ Es wird ein Verfahren zum Aufrauhen von Aluminium oder dessen Legierungen für Druckplattenträger beschrieben. Bei diesem Verfahren wird in einem Aufrauhschritt eine elektrochemische Aufrauhung mittels Wechselstrom in einem sauren sulfat- und chloridionenhaltigen Elektrolyten, der Chloridionen in Form von Aluminiumchlorid enthält, vorgenommen. In einem vorangehenden oder nachfolgenden Aufrauhschritt erfolgt eine mechanische, trockene oder feuchte Aufrauhung bzw. eine elektrochemische Aufrauhung mittels Wechselstrom in einem Elektrolyten. Der Elektrolyt enthält Salzsäure und Aluminiumionen, Salpetersäure und Aluminiumionen oder Schwefelsäure und Chloridionen.

DE 40 01 466 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

5 Aus der DE-A 37 17 654 ist ein derartiges Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium oder dessen Legierungen für Druckplattenträger mittels Wechselstrom in einem sulfat- und chloridionenhaltigen Elektrolyten bekannt, wobei der saure, sulfathaltige Elektrolyt Chloridionen in der Form von Aluminiumchlorid enthält. Es werden sehr gleichmäßige, narbenfreie Trägeroberflächen mit feiner Aufrauhung erhalten, die hervorragende lithografische Eigenschaften haben, doch ist, gerade wegen der feinen Aufrauhung, die Verankerung der farbführenden, organischen Schicht auf dem Träger nicht ausreichend, was zu einer niedrigeren Auflage führt, verglichen mit einer Druckform, bei der ein Träger verwendet wurde, der nach einem Verfahren produziert wird, bei dem sulfationenfreie, chlorid- oder nitrationenhaltige Elektrolyten verwendet werden.

10 Druckplatten, vor allem Offsetdruckplatten, bestehen in der Regel aus einem Träger und mindestens einer auf diesem angeordneten strahlungs-empfindlichen Schicht, wobei diese Schicht bei nicht-vorbeschichteten Platten vom Verbraucher oder bei vorbeschichteten Platten vom industriellen Hersteller auf den Schichtträger aufgebracht wird.

15 Als Schichtträger hat sich auf dem Druckplattengebiet Aluminium oder eine seiner Legierungen durchgesetzt. Diese Schichtträger können prinzipiell auch ohne eine modifizierende Vorbehandlung eingesetzt werden, sie werden im allgemeinen jedoch in bzw. auf der Oberfläche modifiziert, beispielsweise durch eine mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauhung, gelegentlich auch Körnung oder Ätzung genannt, eine chemische oder elektrochemische Oxidation und/oder eine Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln.

20 In den modernen kontinuierlich arbeitenden Hochgeschwindigkeitsanlagen der Hersteller von Druckplattenträgern und/oder vorbeschichteten Druckplatten wird oftmals eine Kombination der genannten Modifizierungsarten angewandt, insbesondere eine Kombination aus elektrochemischer Aufrauhung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Hydrophilierungsstufe.

25 Das Aufrauhen kann in wäßrigen Säuren wie wäßrigen HCl- oder HNO<sub>3</sub>-Lösungen oder in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl- oder Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösungen unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt werden. Die so erzielbaren Rauhtiefen der aufgerauhten Oberfläche, angegeben beispielsweise als mittlere Rauhtiefen Rz, liegen im Bereich von 1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 2 bis 8 µm. Die Rauhtiefe wird nach DIN 30 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 ermittelt. Als mittlere Rauhtiefe Rz wird das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken berechnet.

30 Die Aufrauhung erfolgt u. a. zur Verbesserung der Haftung der Reproduktionsschicht auf dem Schichtträger und der Feuchtmittelführung der aus der Druckplatte durch Belichten und Entwickeln entstehenden Druckform zu verbessern.

35 Die Wasserführung ist ein für Offsetdruckplatten wichtiges Qualitätsmerkmal. Sie wird in der Druckschrift "Ermittlung einer optimalen Wasserführung zur Steigerung der Leistungsfähigkeit des Offsetdruckes" (Albrecht, J.; Rebner, W., Wirz, B., Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1966, Seite 7) definiert als die Dosierung und Steuerung der Befeuchtung der Druckform während des Auflagedruckes. Die Wasserführung hängt unter anderem auch von der Oberflächenrauhigkeit der Druckform, d.h. Körnung der Oberfläche ab. Die Probleme 40 unzureichender Wasserführung sind hinlänglich bekannt: Wird zu viel Wasser benötigt, um die nichtdruckenden Teile einer Druckform von Farbe freizuhalten, so kann mehr Wasser in die Farbe einemulgiert, der Druck wird flau. Es kann ferner zu Wassermarken kommen, wobei das Papier feucht wird. Es können desweiteren Passerprobleme auftreten und beim Rollenoffsetdruck besteht eine erhöhte Gefahr des Reißens der Papierbahn. Damit sind nur einige der Probleme genannt. Hinweise auf die Bedeutung einer korrekten Wasserführung sind auch der Schrift "Beitrag zur Analyse des Offsetprozesses", Seiten 17, 18 (Decker, P.; Polygraph Verlag, Frankfurt am Main) zu entnehmen. Dort wird über die Folgen zu hoher und zu niedriger Feuchtmittelführung diskutiert. Dieser Begriff ist insofern treffender als der Begriff "Wasserführung", als beim Offsetdruck im allgemeinen nicht reines Wasser zur Feuchtung verwendet wird, sondern dem Wasser meist mehrere Komponenten beigefügt sind.

45 In der zitierten Schrift werden die oben schon genannten Nachteile einer überhöhten Feuchtmittelführung aufgezählt. Allerdings ist auch eine zu geringe Feuchtmittelführung von Nachteil. Wird der Druckplatte in der Druckmaschine durch eine zu niedrige Einstellung des Feuchtwertes zu wenig Feuchtmittel angeboten oder benötigt die Druckplatte mehr Feuchtmittel, als das Feuchtwert der Druckmaschine aus konstruktiven oder sonstigen Gründen liefern kann, so können auch sonst nichtdruckende Teile der Druckplatte Farbe annehmen und mitdrucken, wobei insbesondere seine Rasterflächen für das Mitdrucken empfindlich sind. Das Mitdrucken von Nichtbildstellen innerhalb von Rasterflächen ist als "Zuschmieren" bekannt.

50 Erstrebenswert ist also eine Druckplatte, die nur sehr wenig Feuchtmittel benötigt, um seine Raster, aber auch großflächige Nichtbildstellen noch frei von Farbe zu halten, die andererseits aber auch ein neutrales Verhalten gegenüber großen Feuchtmittelmengen zeigen und auch dann noch einwandfreie Drucke liefert, wenn durch betriebsbedingte Schwankungen das Feuchtmittelangebot zeitweise über das normale Maß hinausgeht.

55 Es kann zwar der Feuchtmittelverbrauch einer Druckplatte mit genügender Genauigkeit objektiv gemessen werden, nicht jedoch die Feuchtmittelführung, da es für einige der oben erwähnten nachteiligen Erscheinungen wie zum Beispiel das Zuschmieren keine objektive Meßmethode gibt (Decker, P., in "Beitrag zur Analyse...", Seite 18). Deshalb wird die Feuchtmittelführung einer Druckplatte hier qualitativ mit den Adjektiven "sehr gut", "gut", "befriedigend", "ausreichend", "mäßig", "schlecht", "sehr schlecht" beurteilt.

60 Durch das Belichten bzw. Bestrahlen und Entwickeln, bzw. Entschichten bei elektrophotographisch arbeitenden Reproduktionsschichten, werden auf der Druckplatte die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und die feuchtmittelführenden Nichtbildstellen, bei denen es sich im allgemeinen um die freigelegte Trägeroberfläche handelt, erzeugt, wodurch die eigentliche Druckform entsteht. Auf die spätere Topografie und damit auf

die Feuchtmittelführung der aufzurauhenden Oberfläche haben sehr verschiedene Parameter Einfluß. Beispielsweise geben die folgenden Literaturstellen hierüber Auskunft:  
In dem Aufsatz "The Alternating Current Etching of Aluminum Lithographic Sheet" von A. J. Dowell in Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1979, Vol. 57, S. 138 bis 144 werden grundsätzliche Ausführungen zur Aufrauhung von Aluminium in wäßrigen Salzsäurelösungen gemacht, wobei die folgenden Verfahrensparameter variiert und die entsprechenden Auswirkungen untersucht werden.

Die Elektrolytzusammensetzung wird bei mehrmaligem Gebrauch des Elektrolyten beispielsweise hinsichtlich der  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) -Ionenkonzentration (meßbar über den pH-Wert) und der  $Al^{3+}$  -Ionenkonzentration verändert, wobei Auswirkungen auf die Oberflächentopografie zu beobachten sind. Die Temperaturvariation zwischen 16°C und 90°C zeigt einen verändernden Einfluß erst ab etwa 50°C, der sich beispielsweise durch den starken Rückgang der Schichtbildung auf der Oberfläche bemerkbar macht. Die Aufrauhdauer zwischen 2 und 25 min führt bei zunehmender Einwirkzeit auch zu einer zunehmenden Metallauflösung. Die Variation der Stromdichte zwischen 2 und 8 A/dm<sup>2</sup> ergibt mit steigender Stromdichte auch höhere Rauhigkeitswerte. Wenn die Säurekonzentration im Bereich von 0,17 bis 3,3% HCl liegt, treten zwischen 0,5 und 2% HCl nur unwesentliche Veränderungen in der Lochstruktur auf, unter 0,5% HCl findet nur ein lokaler Angriff an der Oberfläche und bei hohen Werten ein unregelmäßiges Auflösen von Aluminium statt. Wird statt Wechselstrom gepulster Gleichstrom verwendet, zeigt sich, daß offensichtlich beide Halbwellarten für eine gleichmäßige Aufrauhung erforderlich sind. Schon in dieser Literaturstelle wird darauf hingewiesen, daß das Hinzufügen von Sulfationen zunehmend zu unerwünschten, groben, nicht homogenen Aufrauhstrukturen führt, die für lithographische Zwecke nicht geeignet sind.

Die Verwendung von Salzsäure zum Aufrauhen von Substraten aus Aluminium ist bekannt. Es kann damit eine gleichmäßige Körnung erhalten werden, die für lithographische Platten geeignet ist und innerhalb eines brauchbaren Rauhigkeitsbereiches liegt. Schwierig gestaltet sich in reinen Salzsäureelektrolyten die Einstellung einer flachen und gleichmäßigen Oberflächentopografie, und es ist hierbei erforderlich, die Betriebsbedingungen in sehr engen Grenzen einzuhalten.

Der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Aufrauhqualität wird beispielsweise auch in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben:

- Die DE-A 22 50 275 (= GB-A 14 00 918) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehaltes von 1,2 bis 1,5 Gew.-% an  $HNO_3$  oder von 0,4 bis 0,6 Gew.-% an HCl und gegebenenfalls 0,4 bis 0,6 Gew.-% an  $H_3PO_4$ ,
- die DE-A 28 10 308 (= US-A 40 72 589) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehaltes von 0,2 bis 1,0 Gew.-% an HCl und 0,8 bis 6,0 Gew.-% an  $HNO_3$ .

Zusätze zum HCl-Elektrolyten haben die Aufgabe, einen nachteiligen, lokalen Angriff in Form von tiefen Löchern zu verhindern. So beschreibt

- die DE-A 28 16 307 (= US-A 41 72 772) den Zusatz von Monocarbonsäuren wie Essigsäure zu Salzsäureelektrolyten,
- die US-A 39 63 594 von Gluconsäure,
- die EP-A 00 36 672 von Citronen- und Malonsäure und
- die US-A 40 52 275 von Weinsäure.

Alle diese organischen Elektrolytbestandteile haben den Nachteil, bei hoher Strombelastung, die mit hoher Spannungsbelastung gleichzusetzen ist, elektrochemisch instabil zu sein und sich zu zersetzen.

In der DE-A 35 03 927 ist Ammoniumchlorid als ein anorganischer Zusatz zu einem HCl-Elektrolyten beschrieben.

Inhibierende Zusätze, wie sie in der US-A 38 87 447 als Phosphor- oder Chromsäure, in der DE-A 25 35 142 (= US-A 39 80 539) als Borsäure beschrieben sind, haben den Nachteil, daß lokal die Schutzwirkung häufig zusammenbricht und dort einzelne, besonders ausgeprägte Narben entstehen können.

Aus der JP-Anmeldung 91 334/78 ist eine Wechselstromaufrauhung in einem Elektrolyten aus Salzsäure und einem Alkalihalogenid zur Erzeugung eines lithographischen Trägermaterials bekannt.

In der DE-A 16 21 115 (= US-A 36 32 486 und US-A 37 66 043) ist eine Gleichstromaufrauhung in verdünnter Flußsäure erwähnt, wobei das Al-Band als Kathode geschaltet ist.

Eine andere bekannte Möglichkeit, die Gleichmäßigkeit zu verbessern, ist die Modifizierung der eingesetzten Stromform, dazu zählen beispielsweise

- Wechselstrom, bei dem die Anodenspannung und der anodische coulombische Eingang größer als die Kathodenspannung und der kathodische coulombische Eingang sind, gemäß DE-A 26 50 762 (= US-A 40 87 341), wobei im allgemeinen die anodische Halbperiodenzeit des Wechselstromes geringer als die kathodische Halbperiodenzeit eingestellt wird; auf diese Methode wird beispielsweise auch in der DE-A 29 12 060 (= US-A 43 01 229), der DE-A 30 12 135 (= GB-A 20 47 274) oder der DE-A 30 30 815 (= US-A 42 72 342) hingewiesen,
- Wechselstrom, bei dem die Anodenspannung deutlich gegenüber der Kathodenspannung erhöht ist, gemäß der DE-A 14 46 026 (= US-A 31 93 485),
- die Unterbrechung des Stromflusses während 10 bis 120 sec und ein Stromfluß während 30 bis 300 sec, wobei Wechselstrom und als Elektrolyt eine wäßrige 0,75 bis 2 n HCl-Lösung mit NaCl- oder MgCl<sub>2</sub>-Zusatz

ersten und dem zweiten Aufrauhschritt durchgeführt wurde. Als Beizlösung wurde in diesem Falle eine wäßrige Lösung von 20 g/l NaOH und 2 g/l Natriumcarbonat (wasserfrei) bei Raumtemperatur ( $-22^{\circ}\text{C}$ ) verwendet. Die Tauchzeit betrug einheitlich 30 sec. Keiner der beiden Aufrauhschritte erfolgte in einem Elektrolyten, der die oben beschriebene Zusammensetzung von 5 bis 100 g/l Sulfationen mit einem Zusatz von Chloridionen, beispielsweise in Form von Al-Chlorid, hat. Die schlechtere Qualität der Aufrauhung ist aus der Tabelle ersichtlich.

5

Tabelle 2

Nr.	1. Aufrauhschritt		Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	2. Aufrauhschritt		Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	Rauhtiefe μm	Note	10
	Verfahren	Zeit sec		Verfahren	Zeit sec				
V53	A			B	10	40	4,56	2	
V54	A			C	15	80	5,64	1	15
V55	A			D	13	40	4,23	0	
V56	B			A			5,32	2	
V57	B			C	7	80	6,43	1	
V58	B			D	6	40	3,56	2	
V59	C	8	70	A			3,56	1	20
V60	C	12	75	B			4,56	2	
V61	C	20	60	D	6	40	6,78	1	
V62	D	6	40	A			4,35	0	
V63	D	8	35	B			5,65	2	
V64	D	12	30	C	7	80	7,83	1	25

Aluminiumbleche wurden nach den in Tabelle 3 beschriebenen Verfahren in zwei Stufen aufgerauht und in Schwefelsäure (100 g/l) bei  $30^{\circ}\text{C}$  und einer Stromdichte von 5 A/dm<sup>2</sup> für 30 sec anodisiert.

30

Tabelle 3

Nr.	1. Aufrauhschritt		Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	2. Aufrauhschritt		Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	Wasserführung	Auflage in 1000	35
	Verfahren	Zeit sec		Verfahren	Zeit sec				
65	D	30	60	F	10	60	gut	210	
66	D	10	60	F	30	60	sehr gut	140	
67	F	10	60	D	30	60	gut	190	40
68	F	30	60	D	10	60	sehr gut	130	
90	F	15	70	E	10	40	sehr gut	140	
91	E	20	80	F	13	60	gut	170	

Die Platten wurden mit einer Lösung beschichtet, die folgende Zusammensetzung hat:

45

6,6 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105—120°C nach DIN 53 181),  
1,1 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphtochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),  
0,6 Gew.-Teile 2,2'-sulfonyloxy-(5)-dinaphthyl-(1,1')-methan,  
0,24 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfochlorid-(4),  
0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,  
91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und 1 Vol.-Teil Butylacetat.

50

Die beschichteten Träger werden im Trockenkanal bei Temperaturen bis 120°C getrocknet. Die so hergestellten Druckplatten werden unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

55

5,3 Gew.-Teile Natriummetasilikat · 9 H<sub>2</sub>O,  
3,4 Gew.-Teile Trinatriumphosphat,  
0,3 Gew.-Teile Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei),  
91,0 Gew.-Teile Wasser.

60

Mit den entwickelten Platten wurde gedruckt und die Platten bezüglich Druckauflage und Feuchtmittelführung getestet. Es zeigte sich, daß diese Eigenschaften durch Steuerung der beiden Stufen des Aufrauhprozesses in gewünschter Weise beeinflußt werden können und durchweg gut sind.

65

Zum Vergleich wurden einige Träger nach bekannten Verfahren aufgerauht. Die Aufrauhmethoden sind aus der Tabelle 4 zu entnehmen. Die Träger entsprechen den in Tabelle 2 aufgezählten Vergleichsbeispielen. Auch

5 diese Platten wurden mit einer Lösung der oben angegebenen Zusammensetzung beschichtet, belichtet, entwickelt und verdrückt. Hier zeigte sich, daß bei einigen Vergleichsbeispielen (V72, V73, V75 und V76) zwar die Feuchtmitteführungen nur wenig schlechter war als nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die Auflage jedoch deutlich niedriger lag. Mit den Platten der anderen Vergleichsbeispiele wurde der Auflagenbereich der erfindungsgemäß hergestellten Druckplatten zwar erreicht, aber der Feuchtmittelverbrauch war deutlich höher als bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Druckplatten.

Tabelle 4

10	Nr.	1. Aufrauhenschritt Verfahren	Zeit sec	Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	2. Aufrauhenschritt Verfahren	Zeit sec	Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	Wasserführung	Auflage in 1000
15	V69	A			B	10	40	befriedig.	40
	V70	A			C	15	80	befriedig.	60
	V71	A			D	13	40	schlecht	120
	V72	B			A			gut	25
	V73	B			C	7	80	gut	55
20	V74	B			D	6	40	mäßig	65
	V75	C	8	70	A			gut	40
	V76	C	12	75	B			gut	65
	V77	C	20	60	D	6	40	schlecht	95
	V78	D	6	40	A			mäßig	80
25	V79	D	8	35	B			befriedig.	45
	V80	D	12	30	C	7	80	mäßig	110

30 Selbst wenn die Aufrauhverfahren C oder D modifiziert werden, lassen sich die Oberflächen der Druckplattenträger nicht den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Oberflächen der Träger angleichen, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist.

## Modifizierte Aufrauhverfahren:

35 CC — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 15 g/l HCl (gerechnet als 100%ig) und 30 g/l Aluminiumchlorid ( $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ ) enthält, bei einer Temperatur von 55°C,  
 CCC — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 6 g/l HCl (gerechnet als 100%ig) und 90 g/l Aluminiumchlorid ( $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ ) enthält, bei einer Temperatur von 30°C,  
 40 DD — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 20 g/l Salpetersäure (gerechnet als 100%ig) und 43 g/l Aluminiumnitrat ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) enthält, bei einer Temperatur von 60°C,  
 DDD — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 6 g/l Salpetersäure (gerechnet als 100%ig) und 115 g/l Aluminiumnitrat ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) enthält, bei einer Temperatur von 35°C.

Tabelle 5

45	Nr.	1. Aufrauhenschritt Verfahren	Zeit sec	Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	2. Aufrauhenschritt Verfahren	Zeit sec	Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	Wasserführung	Auflage in 1000
50	V81	D	10	40	CC	20	80	sehr schlecht	120
	V82	DD	10	40	CC	20	80	schlecht	90
	V83	DDD	10	40	CC	20	80	mäßig	75
55	V84	CCC	20	80	DD	10	40	mäßig	60
	V85	CC	20	80	DDD	10	40	schlecht	70

## Patentansprüche

60 1. Verfahren zum Aufrauhen von Aluminium oder dessen Legierungen für Druckplattenträger, bei dem in einem Aufrauhenschritt eine elektrochemische Aufrauhung mittels Wechselstrom in einem sauren sulfat- und chloridionenhaltigen Elektrolyten erfolgt, der Chloridionen in Form von Aluminiumchlorid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß in einem vorangehenden oder nachfolgenden Aufrauhenschritt eine mechanische, trockene oder feuchte Aufrauhung bzw. eine elektrochemische Aufrauhung mittels Wechselstrom in einem Elektrolyten erfolgt, der Salzsäure und Aluminiumionen, eingebracht als Aluminiumchlorid, Salpetersäure und Aluminiumionen, eingebracht als Aluminiumnitrat oder Schwefelsäure und Chloridionen, eingebracht als Aluminiumchlorid, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Verfahren kontinuierlich mit Bändern aus Aluminium oder seinen Legierungen durchgeführt wird. 5

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Aufrauhung im chlorid- und sulfatohenhaltigen Elektrolyten Temperaturen von 20 bis 60°C, Stromdichten von 3 bis 180 A/dm<sup>2</sup>, Einwirkzeiten von 10 bis 300 sec und Elektrolytströmungsgeschwindigkeiten an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials von 5 bis 100 cm/sec, eingesetzt werden. 10

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Verfahren diskontinuierlich mit Platten aus Aluminium oder seinen Legierungen durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Aufrauhung im chlorid- und sulfatohenhaltigen Elektrolyten Stromdichten von 3 bis 40 A/dm<sup>2</sup> und Einwirkzeiten von 30 bis 300 sec eingesetzt werden. 15

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische, trockene Aufrauhung mit Drahtbürsten, durch Sandstrahlung, Kugelkörnung, Prägung oder ähnlichen Schritten erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der als Schwersäure eingebrachten Sulfationen 5 bis 100 g/l, insbesondere 20 bis 50 g/l, beträgt. 15

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der als Aluminiumchlorid eingebrachten Chloridionen 1 bis 100 g/l, insbesondere 10 bis 70 g/l beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzsäurekonzentration 1 bis 20 g/l und die Aluminiumionenkonzentration 10 bis 200 g/l beträgt. 20

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Temperaturintervall von 35 bis 55°C, bei Stromdichten von 20 bis 150 A/dm<sup>2</sup> und je nach Stromdichte mit Einwirkzeiten von 5 bis 200 sec gearbeitet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salopersäurekonzentration 20 bis 35 g/l und die Aluminiumionenkonzentration 30 bis 50 g/l beträgt. 25

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Temperaturintervall von 22 bis 50°C, bei Stromdichten von 15 bis 80 A/dm<sup>2</sup> und je nach Stromdichte mit Einwirkzeiten von 2 bis 100 sec gearbeitet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder nach jedem Aufrauhenschritt eine saure oder alkalische Reinigung erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer 30 bis 80 sec einwirkenden wäßrigen Beizlösung aus NaOH oder NaOH mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gereinigt wird. 30

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Natronlauge in einer Konzentration von 20 g/l NaOH und das Natriumcarbonat mit 2 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß neben sinusförmiger Wechselspannung mit Netzfrequenz auch überlagerte Wechselspannungen und Spannungen niedrigerer Frequenz als Netzfrequenz eingesetzt werden. 35

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium oder seine Legierungen als Platte, Folie oder Band eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an das Aufrauhverfahren eine anodische Oxidation des Trägermaterials erfolgt. 40

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach der elektrochemischen Aufrauhung eine modifizierte Behandlung, die einen Flächenabtrag von der aufgerauhten Oberfläche bewirkt, angewandt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine hydrophilierende Nachbehandlung erfolgt. 45

21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine photohalbleitende Schicht auf das Trägermaterial aufgebracht wird.

50

55

60

65

— Leerseite —

eingesetzt werden, gemäß der GB-A 8 79 768. Ein ähnliches Verfahren mit einer Unterbrechung des Stromflusses in der Anoden- oder Kathodenphase ist auch in der DE-A 30 20 420 (=US-A 42 94 672) beschrieben.

5 Die genannten Methoden ergeben zwar relativ gleichmäßig aufgerauhte Aluminiumoberflächen, erfordern jedoch einen verhältnismäßig großen apparativen Aufwand und sind auch nur in sehr engen Parametergrenzen anwendbar.

10 Eine andere aus der Patentliteratur bekannte Verfahrensweise ist die Kombination zweier Aufrauhverfahren. Dies hat gegenüber einem einstufigen Prozeß den Vorteil, daß je nach Prozeßführung der Einfluß der einen oder der anderen Stufe in gewissen, durch die Eigenschaften der einzelnen Stufen vorgegebenen Grenzen, überwiegen kann.

15 In den Patentschriften US-A 39 29 591, GB-A 15 82 620, JP-A 1 23 204/78, DE-A 30 31 764 (=GB-A 20 58 136), DE-A 30 36 174 (=GB-A 20 60 923), EP-A 01 31 926, DE-A 30 12 135 (=GB-A 20 47 274) und JP-B 16 918/82 sind die Kombination einer im ersten Schritt mechanisch erfolgenden Vorstrukturierung, gefolgt von einer gegebenenfalls stattfindenden chemischen Reinigung (Beizung) mit einer elektrochemischen Aufrauhung mittels modifiziertem Wechselstrom in Salz- oder Salpetersäure enthaltenden Elektrolyten beschrieben, wobei anschließend ein weiterer Reinigungsschritt stattfinden kann.

20 Diese Verfahren nutzen den Vorteil einer Doppelaufrauhung, mit einer mechanischen Aufrauhung als erstem Schritt, wodurch insbesondere eine Stromersparnis erzielt wird.

25 Für die Herstellung von Kondensatoren aus Aluminiumfolien sind verschiedene zweistufige Verfahren bekannt. In der Patentschrift US-A 45 25 249 ist ein Verfahren beschrieben, das in der ersten Stufe Salzsäure benutzt, in der zweiten Stufe die Aluminiumfolie stromlos mit einer verdünnten Salpetersäure behandelt, die außerdem noch Aluminium in der Form von Aluminiumnitrat enthält. Dieser Prozeß liefert keine Oberflächen, die den heute an Offsetdruckplatten gestellten hohen Anforderungen genügen können.

30 Ebenfalls bekannt geworden sind zweistufige Verfahren, die in beiden Stufen elektrochemische Prozesse anwenden. Bei dem Verfahren nach der US-Patentschrift A 47 21 552 enthält der erste Elektrolyt Salzsäure, während der zweite Elektrolyt neben Salpetersäure noch Salzsäure enthalten kann. Ein ähnlicher Prozeß ist in der japanischen Schrift JP 6 10 51 396 beschrieben. Diese bekannten Verfahren liefern zwar für lithografische Zwecke brauchbare Oberflächen, doch reichen diese in der Feinheit der Oberflächenstruktur nicht an diejenigen heran, die nach der Lehre der Offenlegungsschrift DE-A 37 17 654 erzielt werden.

35 Die US-Patentschrift A 44 37 955 offenbart einen zweistufigen elektrochemischen Aufrauhprozeß zur Herstellung von Kondensatoren mit einem salzsäurehaltigen Elektrolyten im ersten Schritt und einem chlorid- und sulfationenhaltigen Elektrolyten im zweiten Schritt. Der Elektrolyt der zweiten Stufe ist nicht sauer, und in dieser Stufe wird mit Gleichstrom gearbeitet.

40 Ein weiteres, zweistufiges, elektrochemisches Verfahren zur Herstellung einer Kondensatorfolie ist in der Patentschrift US-A 45 18 471 beschrieben. Dort sind die Elektrolyten in beiden Bädern identisch und enthalten verdünnte Salzsäure und Aluminiumionen. Die Bäder werden bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben, nämlich in der ersten Stufe bei 70 bis 85°C und in der zweiten Stufe bei 75 bis 90°C.

45 Die nach den in den beiden letztgenannten, für Elektrolytkondensatoren optimierten Verfahren erzeugten Oberflächen sind für eine Anwendung in der Lithografie zu narbig.

50 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, daß neben einer gleichmäßigen, sehr feinen, narbenfreien, flächendeckenden Aufrauhstruktur der Aluminiumoberfläche der Druckplattenträger sehr gute reprografische und drucktechnische Eigenschaften, insbesondere hohe Druckauflagen der fertigen Druckformen, erhalten werden. Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das die gezielte Produktion von Trägern erlaubt, deren Eigenschaften in weiten Bereichen steuerbar sind und das ohne anlagentechnische Änderungen unterschiedlich strukturierte oberflächen der Druckplattenträger entsprechend wechselnder Marktbedürfnisse, liefert.

55 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einem vorangehenden oder nachfolgenden Aufrauhsschritt eine mechanische, trockene oder feuchte Aufrauhung bzw. eine elektrochemische Aufrauhung mittels Wechselstrom in einem Elektrolyten erfolgt, der Sälsäure und Aluminiumionen, eingebracht als Aluminiumchlorid, Salpetersäure und Aluminiumionen, eingebracht als Aluminiumnitrat oder Schwefelsäure und Chloridionen, eingebracht als Aluminiumchlorid, enthält.

60 Die weitere Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich aus den Maßnahmen der Unteransprüche.

55 Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kombinierten Aufrauhung von Aluminium, wobei in einer Stufe ein Elektrolyt verwendet wird, der Sulfationen in einer relativ hohen Konzentration von 5 bis 100 g/l enthält mit einem Zusatz von Chloridionen in Form von Aluminiumchlorid. Vor oder nach diesem Aufrauhsschritt wird eine konventionelle Aufrauhung in salzsäure- oder salpetersäurehaltigen Elektrolyten oder eine mechanische Aufrauhung durchgeführt.

65 Der Aufrauhsschritt im sulfationenhaltigen Elektrolyten kann auch als zweiter Schritt durchgeführt werden.

60 In der ersten Aufrauhstufe kann als Elektrolyt ein chloridionenhaltiger, sulfationenfreier Elektrolyt eingesetzt werden.

65 Vor dem ersten Aufrauhsschritt, zwischen den beiden Aufrauhsschritten und nach dem zweiten Aufrauhsschritt kann gegebenenfalls noch eine saure oder alkalische Reinigung erfolgen.

65 Überraschenderweise zeigte sich dabei, daß in jedem Falle neben den hervorragenden reprografischen Eigenschaften und der guten Feuchtmittelführung, die für in sulfathaltigen Elektrolyten nach der Lehre der DE-A 37 17 654 produzierten Träger charakteristisch ist, ausgezeichnete Druckeigenschaften, wie die höhere Druckauflage, hinzutreten.

Träger mit guten reprografischen Qualitäten lassen sich zwar nach der Lehre der DE-A 37 17 654 produzieren, doch werden mit Druckformen, die mit diesen Trägern hergestellt wurden, nicht die hohen Druckauslagen erreicht, die Platten ergeben, deren Träger nach einem dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren hergestellt werden, bei dem ein Elektrolyt auf der Basis Salpetersäure angewandt wird.

Druckformen, deren Träger nach einem der voranstehend erwähnten Verfahren, mit Ausnahme des in der DE-A 37 17 654 beschriebenen Verfahrens, produziert wurden, haben schlechtere reprografische Eigenschaften und eine schlechtere Feuchtmittelführung als die nach der Erfindung hergestellten Druckplattenträger.

Nach der Erfindung wird eine Aufrauhung in einem sulfationen- und chloridionenhaltigen Elektrolyten, wobei die Sulfationenkonzentration von 5 bis 100 g/l und die Chloridionenkonzentration 1 bis 100 g/l beträgt, mit einem weiteren Aufrauschritt kombiniert.

Bevorzugt ist ein Bereich von 20 bis 50 g/l Sulfationen und 10 bis 70 g/l Chloridionen. Dabei kann das Sulfat als Schwefelsäure in den Elektrolyten eingebracht werden und das Chlorid als Aluminiumchlorid.

Höhere Chloridionenkonzentrationen verstärken den lokalen Angriff auf die Aluminiumoberfläche und ergeben unerwünschte Narben. Im Rahmen der Erfindung werden auch Kombinationen aus verschiedenen, Chloridionen enthaltenden, Verbindungen eingesetzt.

Der vorangehende oder nachfolgende Aufrauschritt kann beispielsweise in einem Elektrolyten durchgeführt werden, der 1 bis 20 g/l Salzsäure (zu 100% HCl gerechnet) und 10 bis 200 g/l  $Al^{3+}$ -Ionen, eingebracht als Aluminiumchlorid, enthält. Die elektrochemische Aufrauhung erfolgt dann typischerweise in einem Temperaturintervall von 35 bis 55°C, bei Stromdichten von 20 bis 150 A/dm<sup>2</sup> und je nach Stromdichte in Zeiten von 5 sec bis 200 sec.

Ebenso kann dieser Aufrauschritt in einem Elektrolyten erfolgen, der beispielsweise 20 bis 35 g/l HNO<sub>3</sub> und 30 bis 50 g/l  $Al^{3+}$ -Ionen, eingebracht als Aluminiumnitrat, enthält. Die elektrochemische Aufrauhung kann dann bei Temperaturen von 22 bis 50°C und mit Stromdichten von 15 bis 80 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt werden, wobei die Einwirkzeiten 2 bis 100 sec betragen.

Als Aufrauschritt kann auch eine mechanische Körnung vorgenommen werden. Dies kann eine Aufrauhung mit feuchten Schleifmitteln sein (Naßbürstung), jedoch kann die Aufrauhung auch trocken vorgenommen werden, etwa mit Drahtbürsten, durch Sandstrahlen, Kugelkörnung, Prägung und ähnliche Verfahren. Einer mechanischen Aufrauhung soll jeweils eine gründliche Beizung in sauren oder alkalischen Medien folgen.

Eine nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erzeugte Oberfläche ist eine hochgleichmäßige Trägeroberfläche mit ausgezeichneten lithografischen Eigenschaften und weist Rauhtiefenbereiche auf, die für  $Rz = 3$  bis 9 variierbar sind, und die sich zudem, je nach Bedarf, ohne Umbau der Produktionsanlagen den Marktbedürfnissen anpassen lassen.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich mit Bändern aus Aluminium oder seinen Legierungen durchgeführt werden. Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter im kontinuierlichen Verfahren während des Aufrauschrittes im chlorid- und sulfationenhaltigen Elektrolyten in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60°C, die Stromdichte zwischen 3 und 180 A/dm<sup>2</sup>, die Verweilzeit einer aufzurauhenden Materialstelle im Elektrolyten zwischen 10 und 300 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 100 cm/sec. Durch die kontinuierliche Fahrweise und die gleichzeitige Freisetzung von  $Al^{3+}$ -Ionen und den Verbrauch an  $H^+$  wird dabei eine ständige Nachführung der Elektrolytzusammensetzung durch die entsprechenden verdünnten Säuren notwendig.

Im diskontinuierlichen Verfahren liegen die erforderlichen Stromdichten zwischen 3 und 40 A/dm<sup>2</sup> und die Verweilzeiten zwischen 30 und 300 sec. Auf die Strömung des Elektrolyten kann dabei auch verzichtet werden.

Neben sinusförmigen Wechselspannungen mit Netzfrequenz können auch überlagerte Wechselspannungen und Spannungen niedrigerer Frequenz als Netzfrequenz eingesetzt werden.

Als aufzurauhende Materialien werden beispielsweise als Platte, Folie oder Band eingesetzt:

– "Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h. bestehend aus mehr als 99,5% Al und den folgenden zulässigen Beimengungen von (maximale Summe von 0,5%) 0,3% Si, 0,4% Fe, 0,03% Ti, 0,02% Cu, 0,07% Zn und 0,03% Sonstigem, oder

– "Al-Legierung 3003" (vergleichbar mit DIN-Werkstoff Nr. 3.0515), d. h. bestehend aus mehr als 98,5% Al, den Legierungsbestandteilen 0 bis 0,3% Mg und 0,8 bis 1,5% Mn und den folgenden zulässigen Beimengungen von 0,5% Si, 0,5% Fe, 0,2% Ti, 0,2% Zn, 0,1% Cu und 0,15% Sonstigem.

Jedoch ist das Verfahren auch bei anderen Aluminiumlegierungen anwendbar.

Als Abschluß des Aufrauverfahrens erfolgt beispielsweise eine anodische Oxidation des Aluminiums, wodurch die Abrieb- und die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials verbessert werden.

Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Amidosulfosäure, Sulfobornsteinsäure, Sulfosalizylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (siehe dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxidation, Francke Verlag, Bern 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen Leutze Verlag, Saulgau 1970, Seiten 395 ff. und Seiten 518/519; W. Hübner und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag, Düsseldorf 1977, 3. Auflage, Seiten 137 ff.):

– Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca. 230 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro 1 Liter Lösung bei 10 bis 22°C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm<sup>2</sup> während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis 10 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ca. 100 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verringert oder auch auf 30 Gew.-% (365 g/l

$H_2SO_4$ ) und mehr erhöht werden.

– Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen  $H_2SO_4$  enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von 166 g/l  $H_2SO_4$  (oder ca. 230 g/l  $H_2SO_4$ ) bei einer Betriebstemperatur von 0 bis 5°C, bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm<sup>2</sup>, einer steigenden Spannung von etwa 25 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V gegen Ende der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

Neben den im vorhergehenden Absatz bereits genannten Verfahren zur anodischen Oxidation von Druckplattenträgermaterialien können beispielsweise noch die folgenden Verfahren zum Einsatz kommen: die anodische Oxidation von Aluminium in einem wäßrigen  $H_2SO_4$  enthaltenden Elektrolyten, dessen  $Al^{3+}$ -Ionengehalt auf Werte von mehr als 12 g/l eingestellt wird (nach der DE-A 28 11 396 = US-A 42 11 619), in einem wäßrigen,  $H_2SO_4$  und  $H_3PO_4$  enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 27 07 810 = US-A 40 49 504) oder in einem wäßrigen,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  und  $Al^{3+}$ -Ionen enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 28 36 803 = US-A 42 29 226).

Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1 bis 10 g/m<sup>2</sup>, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,0 µm.

Nach der elektrochemischen Aufrauung und vor einer anodischen Oxidation kann auch eine modifizierende Behandlung, die einen Flächenabtrag von der aufgerauhten Oberfläche bewirkt, angewendet werden, wie sie beispielsweise in der DE-A 30 09 103 beschrieben ist. Eine solche modifizierende Zwischenbehandlung liefert u. a. den Aufbau abriebfester OXidschichten und eine geringere Tonneigung beim späteren Drucken.

Der anodischen Oxidation des Druckplattenträgermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgeschaltet werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilerende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden, beispielsweise eine Tauchbehandlung des Materials in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-C 16 21 478 (= GB-A 12 30 447), eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikatlösung nach der DE-B 14 71 707 (= US-A 31 81 461) oder eine elektrochemische Behandlung (Anodisierung) in einer wäßrigen Alkalisilikatlösung nach der DE-A 25 32 769 (= US-A 39 02 976).

Diese Nachbehandlungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits für viele Anwendungsgebiete ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, ohne die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht zu beeinträchtigen.

Als lichtempfindliche Reproduktionsschichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Belichten, einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung, eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann und/oder die ein Reliefbild einer Vorlage darstellen. Die Reproduktionsschichten werden entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten, mittels Trockenresist oder direkt vom Verbraucher auf eines der üblichen Trägermaterialien aufgebracht.

Zu den lichtempfindlichen Reproduktionsschichten zählen solche wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965, beschrieben sind: Die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4), wie z. B. Cinnamate; die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazo-niumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7).

Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe, Pigmente, Netzmittel, Sensibilisatoren, Haftvermittler, Indikatoren, Weichmacher oder andere übliche Hilfsmittel enthalten.

Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z. B. in den DE-C 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische Schichten entstehen.

Die nach dem Verfahren aufgerauhten Materialien für Druckplattenträger weisen eine sehr gleichmäßige Topografie auf, was in positiver Weise die Auflagenstabilität und die Feuchtmittelführung beim Drucken von aus diesen Trägern hergestellten Druckformen beeinflusst. Es treten weniger häufig unerwünschte "Narben" auf, die mit der Umgebungsaufrauhung verglichenen markante Vertiefungen bilden, diese können sogar vollständig unterdrückt sein. Besonders gelingt es mit dem Verfahren, ein sehr weites Spektrum unterschiedlich aufgerauhter Träger zu erzeugen, was sich an den erzielbaren Rauhtiefen  $Rz = 3 \mu m$  bis  $9 \mu m$  ablesen lässt. Dies gelingt, ohne apparative Veränderungen an Produktionsanlagen vornehmen zu müssen.

#### Beispiele

Ein Aluminiumblech wird zunächst während 60 sec in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 20 g/l NaOH bei Raumtemperatur gebeizt. Die Aufrauung erfolgt in den jeweils angegebenen Elektrolytsystemen.

Die Einordnung in die Qualitätsklassen, unter Berücksichtigung der Oberflächentopografie in bezug auf Gleichmäßigkeit, Narbenfreiheit und Flächendeckung erfolgt durch visuelle Beurteilung unter dem Mikroskop, wobei einer homogen-aufgerauhten und narbenfreien Oberfläche die Qualitätsstufe "10" (bester Wert) zugewiesen wird. Einer Oberfläche mit dicken Narben einer Größe von mehr als 30 µm und/oder einer extrem ungleichmäßig aufgerauhten bzw. fast walzblanken Oberfläche wird die Qualitätsstufe "0" (schlechtester Wert) zugewiesen.

Die folgenden Aufrauhmethoden werden angewandt:

A — Drahtbürstung,  
 B — Naßbürstung,  
 C — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 10 g/l HCl (gerechnet als 100%ig) und 65 g/l Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) enthält, bei einer Temperatur von 35°C, 5  
 D — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 9 g/l Salpetersäure (gerechnet als 100%ig) und 67 g/l Aluminiumnitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ) enthält, bei einer Temperatur von 40°C,  
 E — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 28 g/l Schwefelsäure und 100 g/l Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) enthält, bei einer Temperatur von 45°C und  
 F — elektrochemische Aufrauhung in einem Elektrolyten, der 25 g/l Schwefelsäure und 130 g/l Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) enthält, bei einer Temperatur von 40°C. 10

Die Spalte 1 der folgenden Tabellen gibt das im ersten Schritt benutzte Aufrauhverfahren an, die Spalten 2 und 3 die Aufrauhzeit sowie die Stromdichte (falls zutreffend), Spalte 5 gibt das im zweiten Schritt benutzte Aufrauhverfahren an, die Spalten 6 und 7 die Aufrauhzeit, sowie die Stromdichte, falls zutreffend, die Spalte 8 enthält den oben erläuterten Rz-Wert, der ein Maß für die Rauigkeit ist, und Spalte 9 enthält die Einordnung des Trägers in Qualitätsklassen, die im voraufgegangenen Abschnitt erläutert wurde. 15

Zwischen den beiden Aufrauh schritten können die Träger noch gebeizt werden. Als Beizlösung wird in diesem Fall eine wäßrige Lösung von 20 g/l NaOH und 2 g/l Natriumcarbonat (wasserfrei) bei Raumtemperatur (= 22°C) verwendet. Die Tauchzeiten, falls zutreffend, sind in Spalte 4 der Tabelle angegeben.

Die Verfahrensschritte in der folgenden Tabelle 1, wie sie in Spalte 1 und/oder 5 eingetragen sind, entsprechen den voranstehend angeführten Aufrauhmethoden E und F. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

5	Nr.	1. Aufrauhschritt		3 Stromdichte A/dm <sup>2</sup>	4 Beizzeit sec	2. Aufrauhschritt		7 Stromdich- te A/dm <sup>2</sup>	8 Rz μm	9 Note
		1 Verfahren	2 Zeit sec			5 Verfahren	6 Zeit sec			
10	1	C	20	100	—	F	15	40	5,65	7
	2	C	20	100	—	F	20	40	6,12	7
	3	C	20	100	—	F	25	40	7,14	7
	4	C	20	100	—	F	30	40	8,00	6
	5	C	15	120	—	F	10	60	8,09	6
15	6	B			60	F	15	40	7,09	6
	7	B			60	F	20	40	6,99	7
	8	B			60	F	25	40	7,52	6
	9	B			60	F	30	40	7,90	6
	10	B			60	F	10	60	5,92	8
20	11	B			60	F	13	60	5,89	6
	12	B			60	F	7	80	6,07	8
	13	B			60	F	10	80	6,17	6
	14	A			—	F	25	40	9,25	5
	15	A			—	F	30	40	9,94	6
25	16	A			—	F	10	60	7,77	5
	17	A			—	F	13	60	8,13	6
	18	C	20	100	—	E	15	40	6,02	8
	19	C	20	100	—	E	20	40	5,95	8
	20	C	15	120	—	E	25	40	5,98	8
30	21	C	25	90	—	E	30	40	5,87	8
	22	C	20	100	—	E	10	60	5,76	7
	23	C	20	100	—	E	13	60	6,41	7
	24	C	20	100	—	E	17	60	7,03	7
	25	B			30	E	6	100	8,28	6
35	26	B			30	E	8	100	8,74	6
	27	A			60	E	13	80	9,69	7
	28	A			60	E	15	80	9,35	8
	29	A			60	E	6	100	8,07	8
	30	A			60	E	8	100	8,17	7
40	31	D	30	60		E	10	40	4,35	7
	32	D	30	60		E	15	40	5,23	7
	33	D	30	60		E	13	60	5,93	6
	34	D	30	60		E	10	80	5,82	7
	35	D	30	60		F	10	40	3,62	7
45	36	E	15	40		F	15	40	4,93	8
	37	E	10	80		F	13	60	5,66	7
	38	E	30	60		F	15	60	6,85	6
	39	E	10	40	—	D	15	40	5,05	10
	40	E	10	40	—	D	20	40	5,45	10
50	41	E	10	40	—	D	10	60	6,42	8
	42	E	10	40	—	D	20	60	7,31	8
	43	F	8	35	—	D	15	40	5,67	9
	44	F	8	35	—	D	20	40	6,02	9
	45	E	8	35	—	D	7	80	8,20	7
55	46	E	10	40	—	C	15	40	8,88	6
	47	E	10	40	—	C	20	40	8,97	6
	48	E	10	40	—	C	13	60	6,21	7
	49	E	10	40	—	C	17	60	6,45	7
	50	F	8	35	—	C	15	40	7,85	7
60	51	F	8	35	—	C	17	60	8,21	8
	52	F	10	40	—	C	15	40	8,54	8
	86	F	15	80	—	E	10	40	4,35	9
	87	F	20	80	—	E	15	40	5,67	8
	88	E	15	80	—	F	13	60	5,79	10
65	89	E	20	80	—	F	15	60	6,34	9

Tabelle 2 enthält Vergleichsbeispiele von Trägern, die nicht nach den Verfahren gemäß der Erfindung hergestellt wurden. In Tabelle 2 nicht erwähnt ist ein alkalisches Beizen, das bei allen Trägern zwischen dem